

**Electroluminescent devices with low work function anode****Publication number:** CN1989787**Publication date:** 2007-06-27**Inventor:** KONG-KYEOM SON SE-HWAN JANG JU (KR)**Applicant:** LG CHEMICAL LTD (KR)**Classification:****- international:** *H05B33/14; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/52; H01L51/50; H05B33/14; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/50;***- European:** H05B33/14; C09K11/06; H01L51/00M6H14; H01L51/52B2**Application number:** CN20038100099 20031205**Priority number(s):** KR20020078809 20021211**Also published as:**

WO2004054326 (A3)

WO2004054326 (A2)

EP1570711 (A3)

EP1570711 (A2)

US2007257605 (A1)

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)**Abstract of CN1989787**

Disclosed are organic electroluminescent devices (10) employing materials of a low reduction potential in a layer functioning hole-injection (5). The organic electroluminescent devices (10) may employ an anode material (3) having a relatively low work function. Aluminum may be used in anode (3). During the operation, the organic electroluminescent devices (10) may form a virtual electrode in their internal area, which enhances injection of carriers from a nearby electrode. Use of aluminum in the anode (3) helps construction of cathode-emission organic electroluminescent devices.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200380100099.2

[51] Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1989787A

[22] 申请日 2003.12.5

[21] 申请号 200380100099.2

[30] 优先权

[32] 2002.12.11 [33] KR [31] 10-2002-0078809

[86] 国际申请 PCT/KR2003/002659 2003.12.5

[87] 国际公布 WO2004/054326 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.12

[71] 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 孙世焕 张俊起 全相映 尹锡喜  
李载澈 金公谦

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 南 霆

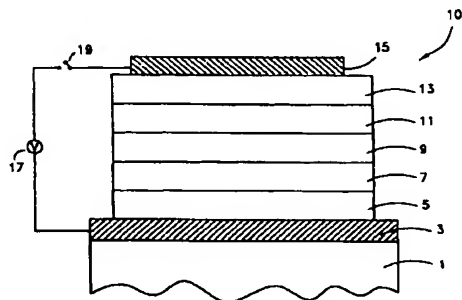
权利要求书 10 页 说明书 27 页 附图 8 页

## [54] 发明名称

具有低功函数阳极的电致发光器件

## [57] 摘要

本发明公开了在起空穴注入作用的层(5)中使用低还原电位的材料的有机电致发光器件(10)。该有机电致发光器件(10)可以使用具有相对低的功函数的阳极材料(3)。铝可以在阳极(3)中使用。在工作过程中,有机电致发光器件(10)可以在它们的内部区域形成虚电极,这提高了来自附近电极的载流子注入。铝在阳极(3)中的使用有助于制造阴极发射有机电致发光器件。

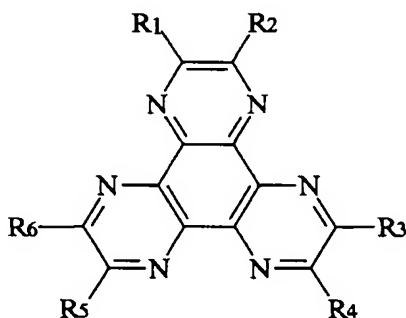


1、电致发光器件，包括：

阴极；

与该阴极对置的阳极，该阳极包括具有不高于大约 4.5eV 的功函数的材料；和

位于阳极和阴极之间的功能层，该功能层包括化学式 I 的化合物：



化学式 I

其中 R1-R6 独立地选自包括氢，卤素，腈 (-CN)，硝基 (-NO<sub>2</sub>)，磺酰基 (-SO<sub>2</sub>R)，亚砷 (-SOR)，磺酰胺 (-SO<sub>2</sub>NR)，磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R)，三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>)，酯 (-CO-OR)，酰胺 (-CO-NHR 或 -CO-NRR')，直链或支化 (取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基，直链或支化 (取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，芳族或非芳族 (取代或未取代) 杂环，取代或未取代芳基，单或二 (取代或未取代) -芳基胺，和 (取代或未取代) 烷基- (取代或未取代) 芳基胺的组。

2、权利要求 1 的器件，其中阳极中的材料的功函数为大约 3.5eV 到大约 4.5eV。

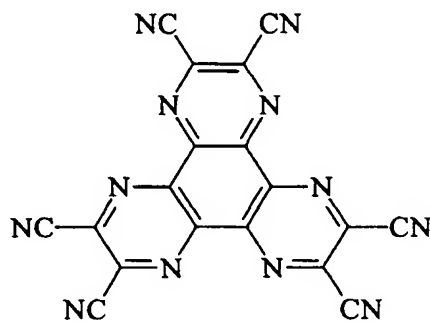
3、权利要求 1 的器件，其中该化合物具有大约 -0.6V 到大约 0V 的还原电位。

4、权利要求 1 的器件，其中该化合物在还原状态比在中性状态下更稳定。

5、权利要求 1 的器件，其中该化合物具有大约  $10^{-10}$  cm/V.s 到大约  $10^{-5}$  cm/V.s 的电子迁移率。

6、权利要求 1 的器件，其中该化合物具有大约  $10^{-4}$  cm/V.s 到大约 1 cm/V.s 的空穴迁移率。

7、权利要求 1 的器件，其中该化合物为化学式 Ia 表示的化合物：



化学式 Ia

8、权利要求 1 的器件，其中功能层被设计成可促进电荷载流子从阳极沿向阴极的方向运动。

- 
- 9、权利要求 1 的器件，其中功能层充分地接触阳极。
- 10、权利要求 1 的器件，其中阳极主要由一种或多种导电材料制成，其中该器件进一步包括在功能层和阳极之间的介入层。
- 11、权利要求 10 的器件，其中该介入层包括一种或多种金属氧化物。
- 12、权利要求 1 的器件，其中功能层包括 1-100wt%的量的化学式 I 的化合物。
- 13、权利要求 1 的器件，其中该功能层具有 0.1nm 到 10,000nm 的厚度。
- 14、权利要求 1 的器件，进一步包括在阴极和功能层之间的发光层。
- 15、权利要求 1 的器件，进一步包括基层，其中阳极位于基层和功能层之间。
- 16、权利要求 1 的器件，其中阳极包括透明材料。
- 17、权利要求 1 的器件，其中阳极包括金属氧化物材料。
- 18、权利要求 1 的器件，进一步包括基层，其中阴极位于基层和功能层之间。
- 19、权利要求 1 的器件，其中阴极包括透明材料。

20、权利要求 1 的器件，其中阳极包括不透明材料。

21、权利要求 1 的器件，其中该阳极包括具有大约 0.3 到大约 1 的反射率的反射材料。

22、权利要求 21 的器件，其中该反射材料可反射基本上所有波长的可见光。

23、权利要求 1 的器件，其中阳极包括选自铝、银、铂、铬和镍的组中的至少一种材料。

24、权利要求 1 的器件，其中该阳极包括铝。

25、显示器，包括：

权利要求 1 的电致发光器件；和

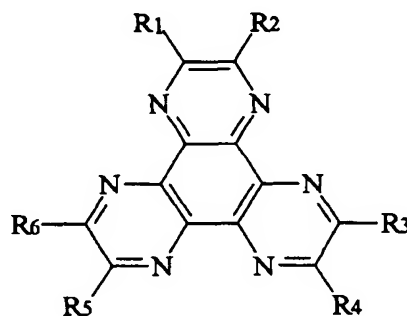
连接于该电致发光器件的电子电路。

26、电致发光器件，包括：

阴极；

与该阴极对置的阳极，该阳极包括充分反射的材料；和

位于阳极和阴极之间的功能层，该功能层包括化学式 I 的化合物：



化学式 I

其中 R1-R6 独立地选自包括氢, 卤素, 腈 (-CN), 硝基 (-NO<sub>2</sub>), 磺酰基 (-SO<sub>2</sub>R), 亚砷 (-SOR), 磺酰胺 (-SO<sub>2</sub>NR), 磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R), 三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>), 酯 (-CO-OR), 酰胺 (-CO-NHR 或 -CO-NRR'), 直链或支化(取代或未取代)C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基, 直链或支化(取代或未取代)C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基, 芳族或非芳族(取代或未取代)杂环, 取代或未取代芳基, 单或二(取代或未取代)芳基胺, 和(取代或未取代)烷基-(取代或未取代)芳基胺的组。

27、权利要求 26 的器件, 其中充分反射材料具有大约 0.4 到大约 1 的反射率。

28、权利要求 26 的器件, 其中充分反射材料选自包括铝, 银, 金, 镍, 铬, 钼, 钽, 钛和锌的组。

29、权利要求 26 的器件, 其中充分反射材料可反射可见光的基本上所有的波长成分。

30、电子显示器, 包括:

权利要求 26 的电致发光器件；和

连接于该电致发光器件的电子电路。

31、电致发光器件，包括：

基本由具有不高于大约 4.5eV 的功函数的导电材料形成的阳极；

与该阳极对置并且主要由导电材料形成的阴极；

位于该阳极和阴极之间的至少一发光层；

其中阳极被设计成沿向该至少一发光层的方向注入空穴，而阴极被设计成沿向该至少一发光层的方向注入电子；

一缓冲层，在其朝向该至少一发光层的一侧要么与该阳极，要么与该阴极接触；和

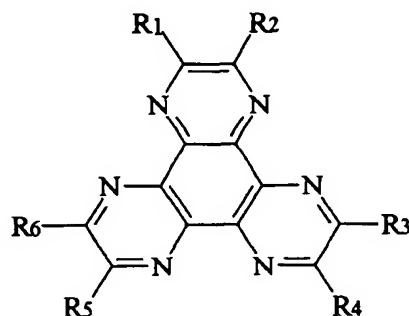
其中该缓冲层主要由至少一种基本非导电的材料形成。

32、权利要求 31 的器件，其中该缓冲层接触该阳极。

33、权利要求 32 的器件，其中该阳极包括铝，和其中该缓冲层包括氧化铝。

34、权利要求 32 的器件，进一步包括位于缓冲层和至少一发光层之间的空穴注入层，其中空穴注入层包括化学式 I 的化合物：





化学式 I

其中 R1-R6 独立地选自包括氢, 卤素, 腈 (-CN), 硝基 (-NO<sub>2</sub>), 磺酰基 (-SO<sub>2</sub>R), 亚砷 (-SOR), 磺酰胺 (-SO<sub>2</sub>NR), 磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R), 三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>), 酯 (-CO-OR), 酰胺 (-CO-NHR 或 -CO-NRR'), 直链或支化 (取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基, 直链或支化 (取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基, 芳族或非芳族 (取代或未取代) 杂环, 取代或未取代芳基, 单或二 (取代或未取代) 芳基胺, 和 (取代或未取代) 烷基- (取代或未取代) 芳基胺的组。

35、权利要求 32 的器件, 进一步包括接触该阴极并位于该阴极和该至少一发光层之间的另一缓冲层。

36、权利要求 31 的器件, 其中该缓冲层具有足以使空穴通过的充分小的厚度。

37、权利要求 31 的器件, 其中该缓冲层具有大约 5Å 到大约 40Å 的厚度。

38、权利要求 31 的器件, 其中缓冲层具有大约 10Å 到大约 20Å

的厚度。

39、权利要求 31 的器件，其中该至少一种基本非导电的性材料选自包括氧化铝，二氧化钛，氧化锌，氧化钪，氧化镍，氧化锆，氧化钽，氧化镁，氧化钙，氧化锶，氧化钒，氧化钇，氧化锂，氧化铯，氧化铬，二氧化硅，氧化钡，氧化锰，氧化钴，氧化铜，氧化镨，氧化钨，氧化锆，氧化钾，氟化锂，氟化镁，氟化铯，氟化钙，氟化钠，氟化钾，偏硼酸锂 ( $\text{BiBO}_2$ )，硅酸钾 ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ )，硅-锆氧化物，钛酸钡，钽酸锂 ( $\text{LiTaO}_3$ )，氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )，氮化硼 (BN)，元素周期表的 III 或 IV 族中的元素的氮化物，硫化锌 ( $\text{ZnS}$ )，硫化镉 ( $\text{CdS}$ )，硒化镉 ( $\text{CdSe}$ )，磷化镓 ( $\text{GaP}$ )，和氮化镓 ( $\text{GaN}$ ) 的组。

40、显示器，包括：

权利要求 31 的电致发光器件；和

连接于该电致发光器件的电子电路。

41、电致发光器件，包括：

包含阳极材料的阳极；

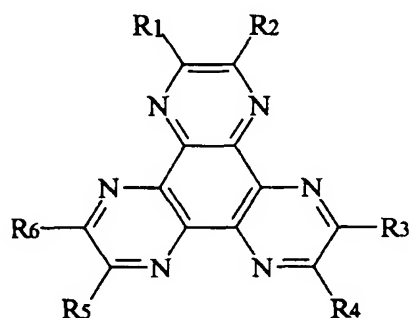
包含阴极材料的阴极；

在阳极和阴极之间的至少一层；且

其中阳极材料具有小于或基本等于阴极材料的功函数的功函数。

42、权利要求 41 的器件，其中阳极材料和阴极材料是相同的。

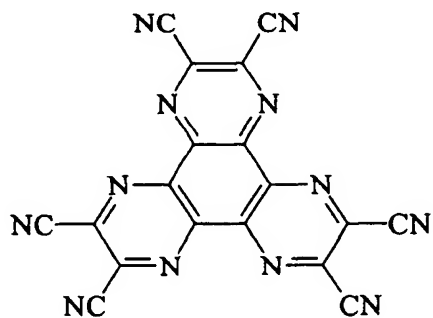
43、权利要求 41 的器件，其中该至少一层包括化学式 I 的化合物：



化学式 I

其中 R1-R6 独立地选自包括氢，卤素，腈 (-CN)，硝基 (-NO<sub>2</sub>)，磺酰基 (-SO<sub>2</sub>R)，亚砷 (-SOR)，磺酰胺 (-SO<sub>2</sub>NR)，磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R)，三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>)，酯 (-CO-OR)，酰胺 (-CO-NHR 或 -CO-NRR')，直链或支化(取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基，直链或支化(取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，芳族或非芳族(取代或未取代)杂环，取代或未取代芳基，单或二(取代或未取代)芳基胺，和(取代或未取代)烷基-(取代或未取代)芳基胺的组。

44、权利要求 41 的器件，其中该至少一层包括化学式 Ia 的化合物：



化学式 Ia。

45、包括权利要求 41 的电致发光器件的显示器。

46、有机电致发光器件，包括：

阳极；

阴极；

在阳极和阴极之间的接触阳极的阳极接触层；

在阳极和阴极之间的接触阴极的阴极接触层； 和

用于在阳极接触层和阴极接触层中至少一层内形成虚电极的装置。

## 具有低功函数阳极的电致发光器件

### 相关申请

本申请要求以 2002 年 12 月 11 日提出的韩国专利申请 No.2002-78809 为基础的外国优先权, 该申请由此在本文全面引入供参考。

### 技术领域

本发明涉及显示技术。更具体地说, 本发明涉及有机电致发光器件。

### 背景技术

有机发光或有机电致发光是电流通过有机化合物的内在过程转化为可见光的现象的例子。具有荧光或磷光特性的有机化合物在施加电流时产生了光发射。有机荧光和磷光分子均被称为有机发光化合物。

有机发光或电致发光器件一般由两个对置的电极和插入在该两个电极之间的至少一层组成。在电极之间的该至少一层含有至少一种有机发光化合物。统被称为载流子的电子和空穴从该两个电极(阴极和阳极)被注入到该层中。在施加适当的电能时, 阴极将电子注入到插入层中, 而阳极将空穴注入到同一层中。

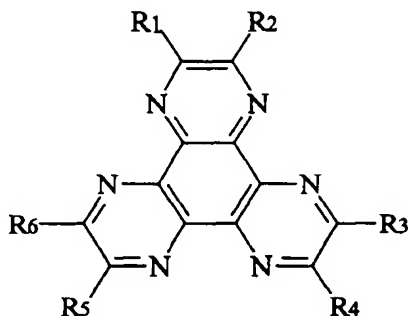
在许多因素中, 有机电致发光器件的性能取决于从电极注入的载流子的量。所注入的载流子越多, 越是有可能具有高的发光或亮度。

为了在低驱动电压下从电极注入大量的载流子，电极的材料被选择，从而使得其容易注入载流子。阳极一般由具有高功函数的材料制成。阴极一般由具有低功函数的材料制成。在单一电致发光器件中，阳极材料的功函数高于阴极材料的功函数。

此外，为了在低驱动电压下从电极注入大量的载流子，可以引入载流子注入层。载流子注入层目的是促进从电极注入载流子。空穴注入层可以在阳极侧形成，与阴极面对。电子注入层可以在阴极侧形成，与阳极面对。载流子注入层的材料也被选择，从而使得载流子注入层容易接受来自电极的载流子。空穴注入层一般由具有低氧化电位的材料制成，它们在施加低电位时容易被氧化。电子注入层一般由具有低还原电位的材料制成，它们容易在所施加的低电位下被还原。

## 发明内容

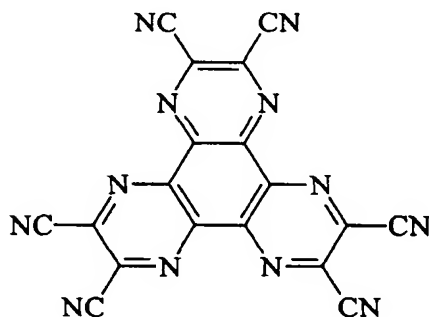
本发明的一个方面提供了多种电致发光器件。根据本发明的一个实施方案，电致发光器件包括：阴极；与该阴极对置的阳极，该阳极包括具有不高于大约 4.5eV 的功函数的材料；以及位于阳极和阴极之间的功能层，该功能层包括化学式 I 的化合物：



## 化学式 I

在该化学式中，R1-R6 独立地选自包括氢，卤素，腈（-CN），硝基（-NO<sub>2</sub>），磺酰基（-SO<sub>2</sub>R），亚砷（-SOR），磺酰胺（-SO<sub>2</sub>NR），磺酸酯基（-SO<sub>3</sub>R），三氟甲基（-CF<sub>3</sub>），酯（-CO-OR），酰胺（-CO-NHR 或 -CO-NRR'），直链或支化（取代或未取代）C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基，直链或支化（取代或未取代）C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，芳族或非芳族（取代或未取代）杂环，取代或未取代芳基，单或二（取代或未取代）芳基胺，和（取代或未取代）烷基-（取代或未取代）芳基胺。

在上述器件中，在阳极中的材料的功函数为大约 3.5eV 到大约 4.5eV。该化合物具有大约 -0.6V 到大约 0V 的还原电位。该化合物在还原状态比在中性状态下更稳定。该化合物具有大约 10<sup>-10</sup>cm/V.s 到大约 10<sup>-5</sup>cm/V.s 的电子迁移率。该化合物具有大约 10<sup>-4</sup>cm/V.s 到大约 1cm/V.s 的空穴迁移率。该化合物为化学式 Ia 表示的化合物：



化学式 Ia

还有，在上述器件中，功能层被设计成可促进电荷载流子从阳极

沿向阴极的方向运动。功能层充分地接触阳极。阳极主要由一种或多种导电材料制成，其中该器件进一步包括在功能层和阳极之间的介入层。该介入层包括一种或多种金属氧化物。功能层包括 1-100wt% 的量的化学式 I 的化合物。该功能层具有 0.1nm 到 10,000nm 的厚度。该器件进一步包括在阴极和功能层之间的发光层。该器件进一步包括基层，其中阳极位于基层和功能层之间。阳极包括透明材料。阳极包括金属氧化物材料。该器件进一步包括基层，其中阴极位于基层和功能层之间。阴极包括透明材料，阳极包括不透明材料。该阳极包括具有大约 0.3 到大约 1 的反射率的反射材料。该反射材料可发射基本上所有波长的可见光。阳极包括选自铝、银、铂、铬和镍的组中的至少一种材料。该阳极包括铝。

根据本发明的另一个实施方案，电致发光器件包括：阴极，与该阴极对置的阳极，该阳极包括充分反射材料；和位于阳极和阴极之间的功能层，该功能层包括以上定义的化学式 I 的化合物。充分反射材料具有大约 0.4 到大约 1 的反射率。充分反射材料选自铝，银，金，镍，铬，钼，钽，钛和锌的组。充分反射材料可反射可见光的基本上所有的波长成分。

根据另一个实施方案，电致发光器件包括：基本由具有不高于大约 4.5eV 的功函数的导电材料形成的阳极；与该阳极对置并且主要由导电材料形成的阴极；位于该阳极和阴极之间的至少一发光层；其中阳极被设计成沿向该至少一发光层的方向注入空穴，而阴极被设计成沿向该至少一发光层的方向注入电子；在朝向该至少一发光层的一侧上或者与该阳极，或者与该阴极接触的缓冲层；且其中该缓冲层主要



由至少一种基本非导电材料形成。该缓冲层接触该阳极。该阳极包括铝，和其中该缓冲层包括氧化铝。该器件进一步包括位于缓冲层和该至少一发光层之间的空穴注入层，其中空穴注入层包括如以上定义的化学式 I 的化合物。该器件进一步包括接触该阴极和位于阴极和该至少一发光层之间的另一缓冲层。该缓冲层具有足以使空穴通过的非常小的厚度。该缓冲层具有大约 5Å 到大约 40Å 的厚度。该缓冲层具有大约 10Å 到大约 20Å 的厚度。

在上述器件中，该至少一种基本非导电性材料选自包括氧化铝，二氧化钛，氧化锌，氧化钪，氧化镍，氧化锆，氧化钽，氧化镁，氧化钙，氧化锶，氧化钡，氧化钇，氧化锂，氧化铯，氧化铬，二氧化硅，氧化钡，氧化锰，氧化钴，氧化铜，氧化镨，氧化钨，氧化锆，氧化钾，氟化锂，氟化镁，氟化铯，氟化钙，氯化钠，氯化钾，偏硼酸锂 ( $\text{BiBO}_2$ )，硅酸钾 ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ )，硅-锆氧化物，钛酸钡，钽酸锂 ( $\text{LiTaO}_3$ )，氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )，氮化硼 (BN)，元素周期表的 III 或 IV 族中的元素的氮化物，硫化锌 ( $\text{ZnS}$ )，硫化镉 ( $\text{CdS}$ )，硒化镉 ( $\text{CdSe}$ )，磷化镓 ( $\text{GaP}$ )，和氮化镓 ( $\text{GaN}$ ) 的组。

根据又一个实施方案，电致发光器件包括：包括阳极材料的阳极；包括阴极材料的阴极；在阳极和阴极之间的至少一层；且其中阳极材料具有小于或基本等于阴极材料的功函数的功函数。阳极材料和阴极材料是相同的。该至少一层包括如上所述的化学式 I 的化合物。该至少一层包括如以上定义的化学式 Ia 的化合物。

根据再一个实施方案，电致发光器件包括：阳极；阴极；在阳极和阴极之间的接触阳极的阳极接触层；在阳极和阴极之间的接触阴极

的阴极接触层；以及用于在阳极接触层和阴极接触层中的至少一个内形成虚电极的装置。

本发明的另一个方面提供了多种电子显示器，该显示器包括根据各个实施方案的上述电致发光器件。该显示器进一步包括连接于电致发光器件的电子电路。

本发明的另一个方面提供了操作该电子器件的方法，包括：提供包含阳极，阴极和在阳极和阴极之间的功能层的电子器件，该功能层与阳极或位于阳极和功能层之间的介入层具有界面；在阳极和阴极之间施加正向偏压电能；及其中电子由阳极注入到功能层中并主要停留在界面附近的区域，从而形成了虚阴极。

在上述方法中，正向偏压电能的持续施加促进了空穴从阳极注入到功能层中。正向偏压电能的持续施加有利于空穴在功能层内沿向阴极方向输送。该功能层包括具有低还原电位，低电子迁移率，高空穴迁移率的材料。该功能层包括如上所述的化学式 I 的化合物。该功能层包括如以上定义的化学式 Ia 的化合物。该功能层包括至少一种具有大约 -0.4V 到大约 0V 的还原电位的化合物。该功能层包括至少一种具有大约 -0.3V 到大约 0V 的还原电位的化合物。该阳极包括至少一种具有大约 3.5eV 到大约 4.5eV 的功函数的材料。该功能层包括至少一种具有低于大约  $10^{-5}$  cm/V.s 的电子迁移率的化合物。该功能层包括至少一种具有大约  $10^{-10}$  cm/V.s 到大约  $10^{-6}$  cm/V.s 的电子迁移率的化合物。该功能层包括至少一种具有高于大约  $10^{-4}$  cm/V.s 的空穴迁移率的化合物。该功能层包括至少一种具有大约  $10^{-4}$  cm/V.s 到大约 1 cm/V.s 的空穴迁移率的化合物。

### 附图简要说明

图 1-6 显示了按照本发明的实施方案的有机 EL 器件的简化的截面视图。

图 7 显示了在按照本发明的实施方案的电子器件中虚电极的形成。

图 8 显示了按照本发明的实施方案的有源矩阵驱动有机 EL 器件的简化的截面视图。

图 9 显示了按照本发明的实施方案在其阳极采用了非导电亚层的有机 EL 器件的简化的截面视图。

图 10 显示了在实施例 7 和 8 的器件的工作中的电压-电流关系。

图 11 显示了在实施例 9 和 10 的器件的工作中的电压-电流关系。

图 12 显示了在实施例 11 和 12 的器件的工作中的电压-电流关系。

### 具体实施方式

现在，按照实施方案来更详细地论述本发明的各个方面。在叙述之前，需要理解的是，有关领域的技术人员可以改变这里所述的本发明，同时仍可以获得本发明的有利结果。因此，以下描述要被理解为针对有关领域的技术人员的广泛的、教导性的公开，不是对本发明的限制。在以下描述中使用的标题仅仅通常用来指以下论述的内容，而不是规定或限制该论述的内容。

### 有机 EL 器件的结构

根据本发明的各个实施方案的有机 EL 器件能够以各种方式来构建。有机 EL 器件的一般结构包括两个对置的电极和插置于该两个电极之间的一个或多个功能层。术语“层”是指一种材料或者两种或多种材料的混合物的沉积层、涂层或膜。图 1-6 示出了能够体现本发明的各个方面的有机 EL 器件的示例横断面结构。在这些附图中，相同的附图标记用来表示结构中的相同的层或组件。应该指出的是，这些结构不是根据本发明的有机 EL 器件的穷尽变型。

所示有机 EL 器件 10 具有基层 1，阳极 3，阴极 15 以及位于阳极 3 和阴极 15 之间的一个或多个功能层。该一个或多个介入功能层包括空穴注入层 5，空穴传输层 7，发光层 9，电子传输层 11，电子注入层 13 和具有两个或多个上述层的功能的多功能层。多功能层的非详尽列表包括具有空穴注入和空穴传输功能的层，具有空穴注入和发光功能的层，具有空穴注入、空穴传输和发光功能的层，具有电子注入和电子传输功能的层，具有电子传输和发光功能的层，具有电子注入、电子传输和发光功能的层等。

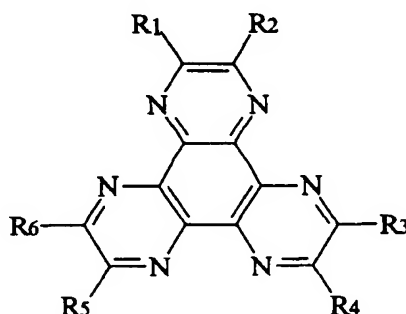
基层 1（图 1-6）承载有机 EL 器件 10 的层状结构。虽然这些附图显示基层 1 位于阳极 3 的那侧，但基层 1 可以位于阴极 15 的那侧。在任何一种情况下，基层 1 提供了在制造过程中有机 EL 器件的层压结构能够建立其上的载体。阳极 3（图 1-6）和阴极 15（图 1-6）经由开关 19（图 1-6）电连接于电源 17（图 1-6），该开关 19 通过控制器（未示出）控制。虽然没有示出，但电极 3 和 15 的任何一个或两个可以形成多层，该多层可以包括或不包括常常被称为“缓冲层”的非导电

层。空穴注入层 5 (图 1-3) 目的是促进空穴从阳极 3 注入到空穴传输层 7 中 (图 1-5)。类似地, 电子注入层 13 (图 1 和 4) 目的是促进电子从阴极 15 注入到电子传输层 11 中。空穴传输层 7 目的是加速空穴从阳极 3 和/或空穴注入层 5 离开, 朝向发光层 9 的运动 (图 1-6)。电子传输层 11 (图 1, 2, 4 和 5) 目的是加速电子从阴极 15 和/或电子注入层 13 离开, 朝向发光层 9 的运动 (图 1-6)。关于有机 EL 器件的功能层和其他特征, 查阅 2002 年 3 月 14 日提出的 U.S. 专利申请 No.10/099,781 的 U.S. 专利申请公开 No.\_\_\_\_\_和 2003 年 5 月 6 日提出的 U.S. 专利申请 No.10/431,349 的 U.S. 专利申请公开 No.\_\_\_\_\_, 它们的公开由此在本文全面引入供参考。

当在电极 3 和 15 之间施加适当的电压时, 电子和空穴分别从阴极 15 和阳极 3 注入到介入层。空穴和电子移行到位于介入层中的发光分子处, 并在发光分子处再结合。再结合的电子和空穴对, 即激子, 将再结合能转移给它们再结合处的发光分子。或者, 激子短时间来回运动, 将再结合能量转移给其它发光分子, 尤其那些能带隙小于它们再结合处的发光分子的发光分子。转移的能量用来激发发光分子的价电子, 当电子返回到它们的基态时产生了光子。

#### 使用化学式 I 的化合物的有机 EL 器件

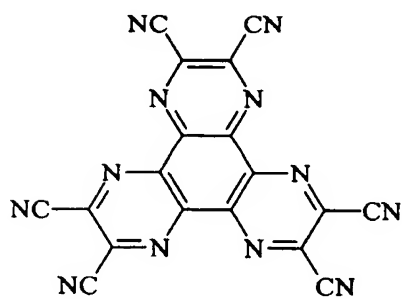
本发明的一个方面提供了在两个对置电极 3 和 15 之间的一个或多个功能层中含有用化学式 I 表示的至少一种化合物的有机 EL 器件:



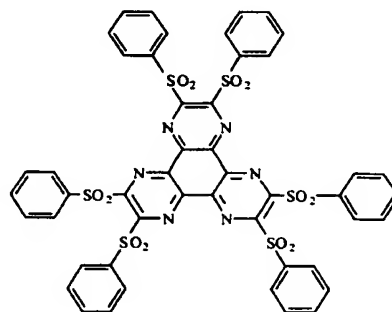
化学式 I

在化学式 I 中, R1-R6 独立地选自包含氢, 卤素, 腈 (-CN), 硝基 (-NO<sub>2</sub>), 磺酰基 (-SO<sub>2</sub>R), 亚砷 (-SOR), 磺酰胺 (-SO<sub>2</sub>NR), 磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R), 三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>), 酯 (-CO-OR), 酰胺 (-CO-NHR 或 -CO-NRR'), 直链或支化 (取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基, 直链或支化 (取代或未取代) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基, 芳族或非芳族 (取代或未取代) 杂环, 取代或未取代芳基, 单或二 (取代或未取代) 芳基胺, 和 (取代或未取代) 烷基- (取代或未取代) 芳基胺的组。在上述取代基中, R 和 R' 是, 例如, 取代或未取代 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> 烷基, 取代或未取代芳基, 取代或未取代 5-7 元杂环。取代 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> 烷基, 芳基和杂环任选被一个或多个胺, 酰胺, 醚和酯基取代。或者, R1-R6 独立地选自包含取代或未取代吸电子取代基, 这是本领域那些普通技术人员所充分理解的。芳基包括苯基, 联苯基, 三联苯基, 苄基, 萘基, 蒽基, 并四苯基, 并五苯基, 二萘嵌苯基和晕苯基, 它们是单取代或多取代的, 或是未取代的。

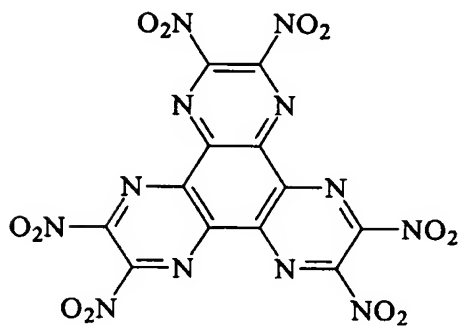
化学式 I 化合物的非限制性实例如下化学式 Ia-化学式 If 所示。



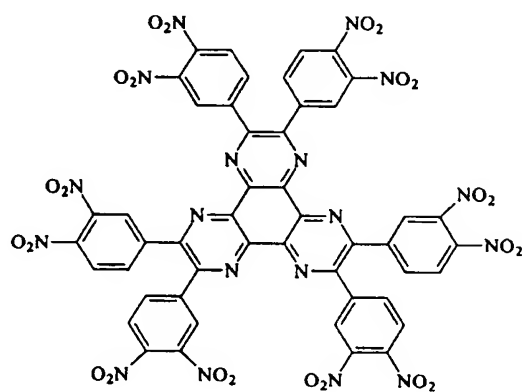
化学式 Ia



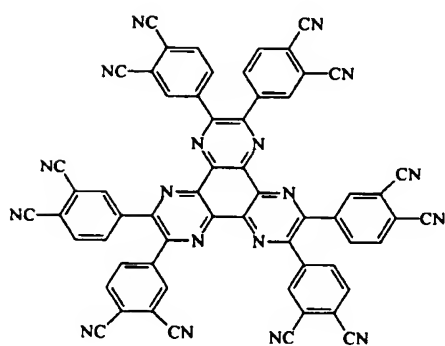
化学式 Ib



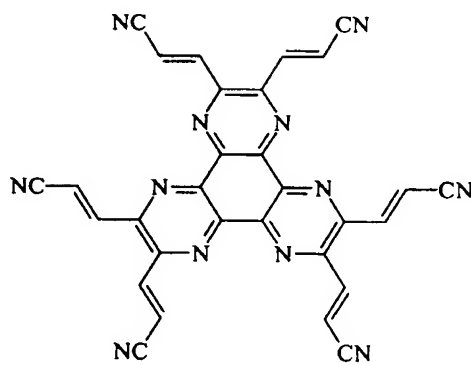
化学式 Ic



化学式 Id



化学式 Ie



化学式 If

在 U.S.专利申请公开 No.US 2002/0158242 A1, 以及 U.S.专利申请公开 No. US 6436559 和 4780536 中进一步公开了化学式 I 的其他实例, 这些化合物的合成和化合物的各种特征, 所有这些由此在本文中全面引入供参考。

在本发明的一个实施方案中, 有机 EL 器件 10 包括至少一种化学式 Ia-If 的化合物。任选地, 至少一种化学式 Ia-If 的化合物单独或与一种或多种化学式 I 的化合物或其他化合物结合包含在任何上述层中。还任选地, 在有机 EL 器件 10 的至少一层中单独或与一种或多种其他化合物结合含有化学式 Ia 的化合物, 所述其他化合物可以是或不是用化学式 I 表示的化合物。

一般, 化学式 I 的化合物可以用于有机 EL 器件 10 的任何功能层或多功能层。任选地, 该化合物是化学式 Ia-If 的化合物。任选地, 在接触阳极 3 的任何一层中含有用化学式 I 表示的一种或多种化合物。在一个实施方案中, 有机 EL 器件包括如图 1-3 所示的空穴注入层 5, 且在该空穴注入层 5 中含有至少一种用化学式 I 表示的化合物。任选地, 空穴注入层用基本不含其他材料的至少一种化学式 I 表示的化合物形成。或者, 空穴注入层用至少一种化学式 I 表示的化合物与一种或多种其他材料结合来形成。

在另一个实施方案中, 有机 EL 器件包括如在图 1-5 中所示的空穴传输层 7, 且在空穴传输层 7 中含有至少一种用化学式 I 表示的化合物。任选地, 该化合物是化学式 Ia-If 的化合物。任选地, 空穴传输层用或者基本不含其他材料, 或者与一种或多种其他材料结合的混合物的至少一种化学式 I 的化合物形成。在另一个实施方案中, 有机 EL 器件包



括具有包括空穴注入和空穴传输的功能的层，该多功能层含有至少一种用化学式 I 表示的化合物。该多功能层用或者基本不含其他材料，或者与一种或多种其他材料结合的至少一种化学式 I 的化合物形成。

### 虚电极

本发明的另一个方面涉及在包括有机 EL 器件的电子装置的操作中虚电极的形成。术语“虚电极”是指在电子器件的内部区域中的电荷载流子蓄积，这时它从实电极的角度看起来象电极。虚电极增强或促进了载流子从实电极注入。

现在参照图 7 的示例性有机 EL 器件 16 的结构来论述虚电极的形成。虽然该论述是针对 EL 器件，但虚电极不是仅仅在有机 EL 器件中独有的现象，而是能够在任何其他电子器件中出现。有机 EL 器件 16 包括相对设置的阳极 3 和阴极 15。各电极 3 和 15 用控制开关 19 连接于电源 17。第一层 21 和第二层 23 在对置的电极 3 和 15 之间插入。第一层 21 和第二层 23 至少其一含有发光材料。

不希望受本发明如何起作用的任何理论的制约，在一个实施方案中，第一层 21 由还原状态比中性状态更稳定的材料制成。这里，如果材料自发地由其还原状态转变为其中性状态，那么该材料的还原状态比其中性状态更稳定。进一步推测，例如，电子在第一层 21 的材料中具有非常低的迁移率，而空穴在其中具有高迁移率。当阳极与第一层 21 形成接触时，自由电子被传递到第一层 21 并用于第一层 21 的材料的还原。因为在该材料中的电子迁移率低，所以传递的电子在跨越阳极 3 和第一层 21 之间的边界 27 之后很难在第一层 21 内移动。而是，

传递的电子停留在第一层 21 的一侧的边界 27 附近。因而，从阳极 3 传递到第一层 21 的电子沿着边界 27 蓄积，如附图标记 25 所示那样。

从阳极 3 的观点来看，沿边界 27 的蓄积的电子或负电荷被看作好像是电子源，即器件的阴极，与边界 27 非常接近，因负电荷非常丰富。在该意义上，蓄积电子 25 的区域被称为虚阴极。当通过操作开关 19 在电极 3 和 15 之间施加正向偏压时，阳极 3 将空穴注入虚阴极 25 并因此注入第一层 21。虚阴极的负电荷与阳极 3 的接近有利于从阳极 3 注入空穴。借助由阳极 3 的注入的动力和在两个电极 3 和 15 之间的正向偏压，注入到第一层 21 的空穴向实阴极 15 或第二层 23 的方向前进。第一层 21 的材料的高空穴迁移率有助于空穴沿向实阴极 15 或第二层 23 的方向传输。

类似的现象可以发生在第二层 23 中，以通过空穴沿阴极 15 和第二层 23 之间的边界 29 的蓄积形成虚阳极。第二层 23 的材料选自其氧化状态比其中性状态更稳定，并且具有低空穴迁移率和高电子迁移率的那些化合物。空穴从阴极 15 传递到第二层 23 并在阴极 15 和第二层 23 之间的边界附近蓄积。从阴极 15 的角度来看，蓄积的空穴被当作虚阳极。在施加适当的正向偏压电能时，阴极 15 将电子注入到第二层 23 中。

根据本发明的各个实施方案，电荷载流子在器件的内部区域中蓄积以形成虚电极。在有机 EL 器件 16 (图 7) 中，例如，第一层 21 可以构成空穴注入层、空穴传输层、发光层或具有上述层的功能的多功能层。或者，第一层可以不存在，而阳极 3 接触第二层 23。第二层 23 可以构成，例如，空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层或

具有上述层的一种或多种功能的多功能层。或者，第二层 23 可以不存在，而阴极 15 与第一层 21 接触。虽然根据具有层 21 和 23 的一层或二层的有机 EL 器件论述了该现象，但同样的情况在有机 EL 器件的任何其他结构中，例如在阳极 3 和阴极 15 之间插入两层以上层的结构中也适用。

在形成虚电极的有机 EL 器件的实施方案中，第一层 21 含有其还原状态比其中性状态更稳定的化合物。任选地，这种化合物选自用化学式 I 表示的化合物。优选地，第一层含有化学式 Ia 的化合物。在另一个实施方案中，第一层 21 的化合物具有大约 -0.6 伏 (V) 到大约 0V，优选大约 -0.2V 到大约 0V 的还原电位。或者，第一层 21 的化合物的还原电位是大约 -0.3V 到大约 0V，任选大约 -0.1V 到大约 0V。第一层 21 含有化合物，在其中，电子具有低迁移率，而空穴具有高迁移率。第一层 21 的化合物具有等于或低于大约  $10^{-5}$  cm/V.s，优选大约  $10^{-10}$  cm/V.s 到大约  $10^{-6}$  cm/V.s 的电子迁移率。第一层 21 的化合物具有等于或高于大约  $10^{-4}$  cm/V.s，优选大约  $10^{-4}$  cm/V.s 到大约 1 cm/V.s 的空穴迁移率。

在形成虚电极的有机 EL 器件的实施方案中，第二层 23 含有其氧化状态比其中性状态更稳定的化合物。在另一个实施方案中，第二层 23 含有具有等于或低于大约 0.5V 的氧化电位的第二层 23 的化合物。或者，该化合物的氧化电位是大约 0 到大约 0.4V，优选大约 0 到大约 0.3V。第二层 23 含有其中空穴具有低迁移率，而电子具有高迁移率的化合物。第二层 23 的化合物具有等于或低于大约  $10^{-4}$  cm/V.s，优选大约  $10^{-10}$  cm/V.s 到大约  $10^{-5}$  cm/V.s 的空穴迁移率。第二层 23 的化合物具有等于或高于大约  $10^{-5}$  cm/V.s，优选大约  $10^{-5}$  cm/V.s 到大约 1 cm/V.s 的

电子迁移率。

### 电极材料的功函数

本发明的另一个方面涉及在阳极 3 中使用具有低功函数的材料。相关领域的常识是，阳极的材料选自具有相对高的功函数的那些材料；另一方面，阴极的材料选自具有相对低的功函数的那些材料。然而，根据本发明的一个实施方案，有机 EL 器件具有其材料具有相对低的功函数的阳极。例如阳极材料的功函数低于大约 4.5eV，优选低于大约 4.3eV。或者，阳极材料的功函数是大约 3.5eV 到大约 4.5eV，优选大约 3.8eV 到大约 4.3eV。在阳极中使用的材料包括，例如，铝 (Al, 4.28eV)，银 (Ag, 4.26eV)，锌 (Zn, 4.33eV)，铌 (Nb, 4.3eV)，锆 (Zr, 4.05eV)，锡 (Sn, 4.42eV)，钽 (Ta, 4.25eV)，钒 (V, 4.3eV)，汞 (Hg, 4.49eV)，镓 (Ga, 4.2eV)，铟 (In, 4.12eV)，镉 (Cd, 4.22eV)，硼 (B, 4.4eV)，铪 (Hf, 3.9eV)，镧 (La, 3.5eV)，铈 (Nb, 4.3eV)，钛 (Ti, 4.3eV) 或上述金属之一与钕 (Nd) 或钯 (Pd) 的合金。

相对低功函数的材料在阳极中的使用的一种可能的、但非限制性的解释是：低功函数阳极材料有助于形成上述虚阴极。回头参看图 7，在形成阳极 3 和第一层 21 之间的接触时，阳极 3 的低功函数材料容易将电子传递到第一层 21。在施加适当的电压时，增强了从阳极 3 到第一层 21 的电子传递。传递到第一层 21 的电子形成了虚阴极 25，这增强了如上所述的空穴以朝向实阴极 15 的方向从阳极 3 注入到第一层 21 中。

根据本发明的一个实施方案，阴极材料的功函数低于大约 4.5eV。

用于阴极 15 的材料包括, 例如, 镁, 钙, 钠, 钾, 钛, 钡, 钇, 锂, 钪, 铝, 银, 锡, 铅, 类似金属, CsF, 含有一种或多种上述金属的合金, 或含有一种或多种上述金属的多层, 包括 LiF/Al 和 Li<sub>2</sub>O/Al。透明或不透明材料可以被用于阴极 15, 取决于在如上所述的有机 EL 器件中的光路(light passage)的结构。本领域的那些普通技术人员很清楚能够在阴极 15 中使用的任何其他材料以及适当阴极材料的选择。

根据本发明的一个实施方案, 阳极 3 具有由单一材料形成的单层结构, 可以是基本纯的元素材料, 或均相或非均相合金。在另一个实施方案中, 阳极 3 可以包括多个亚层, 它们可以包括或不包括非导电亚层。任选地, 以上阳极材料的功函数的论述仅仅适用于阳极 3 的导电部件, 不适用于其非导电亚层或部件。任选地, 阳极 3 可以具有一个或多个导电材料压层。在包括多个导电材料亚层的阳极结构的情况下, 以上阳极材料的功函数的论述适用于至少一种导电材料。

本发明的另一个方面涉及具有高功函数的材料在阴极 15 中的用途。恰好象低功函数阳极一样, 高功函数阴极材料有助于形成上述虚阳极。根据本发明的一个实施方案, 有机 EL 器件 10 具有阴极 15, 它的材料具有高功函数。例如, 阴极材料的功函数是在大约 3.5eV 以上, 优选在大约 4eV 以上。或者, 阴极材料的功函数是大约 4.1eV 到大约 5.0eV, 优选大约 4.1eV 到大约 4.8eV。

### 阳极的反射材料

本发明的另一个方面涉及反射材料在有机 EL 器件的阳极 3 中的应用。在根据本发明的有机 EL 器件的一个实施方案中, 阳极用一种或多

种具有高反射率的材料形成。例如，作为反射光强度与入射光强度的比率的反射率是在大约 0.2 以上，例如大约 0.4 到大约 1。用于阳极 3 的反射材料包括，例如，铝，银，金，镍，铬，钼，钽，钛，和锌。任选地，这些材料可反射可见光的基本上所有波长成分。任选地，这些材料对可见光的基本所有波长成分具有基本均匀的反射率。优选的是，反射阳极材料是，例如，铝，银，铂，铬和镍。

在本发明的一个实施方案中，阳极 3 可以包括多个亚层。任选地，阳极 3 可以由至少一透明亚层和反射亚层形成。该至少一透明亚层可以用透明材料形成，例如透明材料包括 ITO（氧化铟锡），IZO（氧化铟锌），和氟化锡氧化物。反射亚层用如上所述的一种或多种反射材料形成。作为选择方案，阳极 3 是由反射材料制成的单层。从制造工艺的简单性来看，阳极的该单层结构比多个亚层结构有利。

### 顶部发射

在阳极 3，而非阴极 15，接触基层 1 的图 1-6 的结构中，在阳极 3 中使用反射材料使得所产生的光可以通过阴极 15 发射或沿除了通过阳极 3 以外的方向发射。在图 1-6 的相同结构中，通过阴极的 15 发射被称为顶部发射；另一方面，通过阳极 3 和基层 1 的发射被称为底部发射。任选地，有机 EL 器件 10 可以按顶部发射方式构造。对于顶部发射，阴极 15 是基本透明的。

在一个实施方案中，在一种或多种透明导电材料的单一层中形成基本透明的阴极 15。透明导电材料的实例包括 ITO（氧化铟锡），IZO（氧化铟锌），和氟化锡氧化物。或者，基本透明的阴极 15 形成多层

(未示出)。例如,多层结构的阴极 15 可以包括由通常非透明材料形成的薄层和透明材料层。通常非透明材料的薄层以能够透过从有机 EL 材料发射的可见光的厚度形成。任选地,薄层的厚度是大约 10 Å 到大约 500 Å,优选大约 10 Å 到大约 200 Å。用于薄层的通常非透明材料包括,例如,镁(Mg),钙(Ca),锂(Li),铝(Al),铟(In),钾(K),钇(Y),锶(St),铕(Eu),钠(Na),镓(Ga),钐(Sm),或者两种或多种上述元素的合金或混合物。该透明材料层由一种或多种材料制成,例如是氧化铟锡(ITO),氧化铟锌(IZO),和氟化锡氧化物。透明材料层的厚度是大约 100 Å 到大约 5000 Å。多层结构的阴极 15 可以进一步包括一个或多个附加层。

#### 控制电路的位置和类型

与底部发射设计相比,有机 EL 器件的顶部发射设计通常与该器件的有源矩阵驱动更相适应。如图 8 所示,有源矩阵驱动需要在基层 1 和阳极 3 之间的用于晶体管或集成电路的层 31。在具有底部发射设计的有机 EL 器件中,集成电路层 31 将阻挡由发光化合物发出的至少一些光。然而顶部发射设计不会受到在阳极 3 下面的集成电路层 31 的存在的影响。顶部发射设计也不会受到形成集成电路层 31 的技术的影响,例如使用非晶硅或多晶硅的集成电路层 31 影响层 31 的孔径比。

在顶部发射设计的实施方案中,有机 EL 器件利用无源矩阵或有源矩阵电路设计。任选地,顶部发射设计利用有源矩阵电路设计。还任选的是,有源矩阵驱动的集成电路在基层 1 和阳极 3 之间形成。还任选的是,用非晶硅技术形成集成电路。

### 密封层

在有机 EL 器件的某些实施方案中,有利的是,在基层 1 和阳极 3 之间具有密封层,以防止水分或其他污染物质渗透到层状结构的复杂区域。尤其当基层 1 的材料的渗透性高时,这种密封层更加重要。密封层常常用一种或多种基本不透性材料或半透性材料制备。这种材料例如是铝,氧化铝,氧化铟,氧化钡,氧化硅,氮化硅。密封层可以构造成多层,包括至少一有机亚层和至少一无机亚层的。有机亚层可以用,例如,聚苯乙烯、聚合环氧化合物和/或聚环烷烃形成。无机亚层可以用,例如,氮化硅、氧化硅和/或氧化钡形成。就基本不透性或半透性的材料也能够用作阳极材料而言,阳极 3 本身形成了密封层。因此,不需要形成单独的密封层。在本发明的一个实施方案中,阳极 3 由铝,铝-钹合金或铝-钼合金制成,它们也起密封层的作用。也起密封层的作用的阳极 3 与任何适当的基层一起使用,在基层 1 和阳极 3 之间的插入或不插入集成电路层 31。

### 阳极的非导电亚层

在本发明的任何有机 EL 器件实施方案中,阳极 3 和阴极 15 的任何一个或两个可以以多个亚层形成。参看图 9,例如,所示有机 EL 器件的阳极 3 包括导电亚层 33 和非导电亚层 35。虽然用两个亚层示出,但阳极 3 可以具有两个以上的亚层。如图所示,非导电亚层 35 位于导电亚层 33 和空穴注入层 5 之间,空穴注入层 5 在阳极 3 朝向阴极 15 的一侧与阳极 3 接触。在该层状阳极结构中的空穴注入层 5 能够替代空穴传输层 7 (图 4 和 5),发光层 9 (图 6) 或多功能层 7 (未示出)。在可供选择的实施方案中,非导电亚层 35 可以被认为是在阳极 3 和接



触阳极 3 的层 5、7 或 9 之间插入的单独层。

作为单独层考虑，非导电亚层 35 可以被称为缓冲层。不管其名称如何，形成非导电亚层或缓冲层 35，以便改进导电亚层 33（或阳极 3）和接触阳极 3 的层 5、7 或 9 之间的界面强度。非导电亚层或缓冲层 35 还有助于降低空穴从导电亚层 33 注入到接触非导电亚层 35 的层 5、7 或 9 中的能障。在一个实施方案中，非导电亚层或缓冲层 35 用一种或多种无机材料形成。任选地，缓冲层的材料包括，例如，氧化铝，氧化钛，氧化锌，氧化钪，氧化镍，氧化锆，氧化钽，氧化镁，氧化钙，氧化锶，氧化钡，氧化钇，氧化锂，氧化铯，氧化铬，氧化硅，氧化钡，氧化锰，氧化钴，氧化铜，氧化镨，氧化钨，氧化锆，氧化钾，氟化锂，氟化镁，氟化铯，氟化钙，氯化钠，氯化钾，偏硼酸锂 ( $\text{BiBO}_2$ )，硅酸钾 ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ )，氧化硅-锆，钛酸钡，钽酸锂 ( $\text{LiTaO}_3$ )，氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )，氮化硼 (BN)，元素周期表的 III 或 IV 族中的元素的氮化物，硫化锌 ( $\text{ZnS}$ )，硫化镉 ( $\text{CdS}$ )，硒化镉 ( $\text{CdSe}$ )，磷化镓 ( $\text{GaP}$ )，氮化镓 ( $\text{GaN}$ )，以及两种或多种上述材料的组合物。

### 器件的制造

本发明的有机 EL 器件的各层能够通过利用任何成膜技术（包括溅射，电子束蒸汽沉积，其他类型的物理蒸汽沉积 (PVD)，化学蒸汽沉积 (CVD)，旋涂，浸涂，刮涂，喷墨印刷，丝网印刷，辊涂和热传递）来生产。这些技术概括地描述在以下出版物中，它们由此在这里引入供参考：Applied Physics Letters, 73, 18, 1998, 2561-2563; Applied Physics Letters, 78, 24, 2001, 3905-3907。本领域的普通技术人员应知道在用于形成这些层的条件和情况下的适当成膜技术。

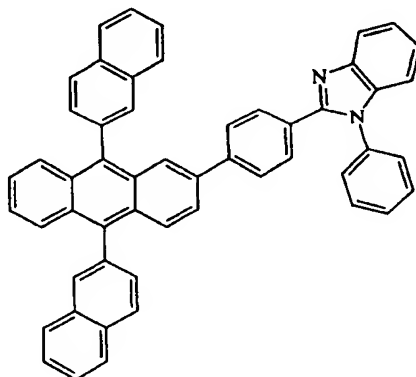
## 实施例

以下通过实施例来进一步描述本发明的各个方面和特征。以下实施例用来举例说明本发明的各个方面和特征，但不限制本发明的范围。

### 实施例 1

玻璃基层 (Corning 7059) 涂布大约 1300 Å 氧化铟锡 (ITO)，并在购自 Fischer Co. 的清洁剂的水溶液中进行超声清洗。干燥清洗的形成 ITO 层的基层，再转移到等离子体清洁设备中。该基层进一步用氩-氧 (2: 1) 等离子体在 5W 和 14 毫托下清洗 5 分钟。然后将基层转移到真空蒸汽沉积室中。

通过热真空蒸汽沉积在 ITO 层上沉积大约 100 Å 的铝层，以便形成半透明的铝阳极。该铝层在大气压下接触氧气 5 分钟，以形成大约 20Å 的氧化铝层。在该氧化铝层上通过热真空沉积形成大约 500Å 的化学式 Ia 的化合物 (六腈六氮杂三亚苯基或 HAT) 的空穴注入层。在该空穴注入层上，通过热真空沉积用 NPB 形成大约 400Å 的空穴传输层。在该空穴传输层上，通过热真空沉积用 Alq3 形成大约 300Å 的发光层。在该发光层上，通过热真空沉积用化学式 II 的化合物 (2-([4-[(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯基-9,10-双(2-萘基)蒽]形成大约 200Å 的电子传输层。对于阴极，在该电子传输层上形成大约 10Å 的氟化锂 (LiF) 层，然后进一步沉积大约 2500Å 铝层。在沉积过程中，沉积室内的压力保持在  $5-8 \times 10^{-7}$  托。有机材料以 1Å/sec 的速度沉积。氟化锂以 0.3Å/sec 的速度沉积，以及铝以 3-7Å/sec 的速度沉积。



化学式 II

有机 EL 器件的所得层状结构表示为“玻璃基层 /ITO(1300Å)/Al(100Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20Å)/HAT(500Å)/NPB(400Å) /Alq<sub>3</sub> (300Å) / 化学式 II(200Å) /LiF(10Å)/Al(2500Å)”。当在所得器件两端上施加 5.17V 的正向偏压时,通过半透明铝层观察到 500nit 的发光。发光的颜色在 1931 CIE 色坐标中被确定为 x=0.460, y=0.550. 在操作过程中的电流密度为 50mA/cm<sup>2</sup>。

### 实施例 2

按照与实施例 1 相同的方式制造器件,只是不形成 ITO 层和不形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层。所得结构表示为“玻璃基层 /Al(100Å)/HAT(500Å)/NPB(400Å)/Alq<sub>3</sub> (300Å)/ 化学式 II (200Å)/LiF(10Å) /Al(2500Å)”。

当在所得器件两端施加 5.0V 的正向偏压时,通过半透明铝层观察到 1,010nit 的发光。发光的颜色在 1931 CIE 色坐标中被确定为 x=0.417,

$y=0.534$ 。在操作过程中的电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

### 实施例 3

按照与实施例 1 相同的方式制造器件，只是不形成 HAT 的空穴注入层。器件的所得结构表示为“玻璃基层/ITO( $1300\text{\AA}$ )/Al( $100\text{\AA}$ )/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $20\text{\AA}$ )/NPB( $400\text{\AA}$ )/Alq3( $300\text{\AA}$ )/化学式 II( $200\text{\AA}$ )/LiF( $10\text{\AA}$ )/Al( $2500\text{\AA}$ )”。即使当对该器件施加超过 20V 的正向偏压时，也没有发现发光。在施加正向偏压的过程中的电流密度小于  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

### 实施例 4

按照与实施例 1 相同的方式制造器件，只是不形成在 ITO 和 NPB 之间的铝层和氧化铝层。所得结构表示为“玻璃基层/ITO( $1300\text{\AA}$ )/HAT( $500\text{\AA}$ )/NPB( $400\text{\AA}$ )/Alq3( $300\text{\AA}$ )/化学式 II( $200\text{\AA}$ )/LiF( $10\text{\AA}$ )/Al( $2500\text{\AA}$ )”。当在所得器件两端施加 5.37V 的正向偏压时，观察到 1931 CIE 色坐标的颜色  $x=0.345$ ,  $y=0.553$  的绿色发光。在操作过程中的电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定 DC 电流密度下，到 3399nit 的初始亮度下降到 80%水平的亮度时用了 23 小时。

### 实施例 5

按照与实施例 1 相同的方式制造器件，只是形成作为半透明阳极的为  $100\text{\AA}$  厚度的银层，代替铝和氧化铝层。所得器件的结构表示为“玻璃基层/ITO( $1300\text{\AA}$ )/Ag( $100\text{\AA}$ )/HAT( $500\text{\AA}$ )/NPB( $400\text{\AA}$ )/Alq3( $300\text{\AA}$ )/化学式 II( $200\text{\AA}$ )/LiF( $10\text{\AA}$ )/Al( $2500\text{\AA}$ )”。当在所得器件两端施加 5.1V 的正向偏压时，观察到 1931 CIE 色坐标的颜色  $x=0.420$ ,  $y=0.516$

的 800nit 的发光。在操作过程中的电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

### 实施例 6

按照与实施例 5 相同的方式制造器件，只是不形成 ITO 层。所得结构表示为“玻璃基层/Ag( $100\text{\AA}$ )/HAT( $500\text{\AA}$ )/NPB( $400\text{\AA}$ )/Alq3( $300\text{\AA}$ )/化学式 II( $200\text{\AA}$ )/LiF( $10\text{\AA}$ )/Al( $2500\text{\AA}$ )”。当在所得器件两端施加正向偏压时，观察到可见光。

### 实施例 7

玻璃基层 (Corning 7059) 涂布大约  $1300\text{\AA}$  氧化铟锡 (ITO)，并在购自 Fischer Co. 的清洁剂的水溶液中进行超声清洗。干燥清洗的具有 ITO 层的基层，再转移到等离子体清洁设备中。该基层进一步用氦-氧 (2: 1) 等离子体在 5W 和 14 毫托下清洗 5 分钟。然后将基层转移到真空蒸汽沉积室中。

通过热真空蒸汽沉积在 ITO 层上沉积大约  $2000\text{\AA}$  的化学式 Ia 的化合物 (六脒六氮杂三亚苯基或 HAT)。在该化合物层上，沉积大约  $500\text{\AA}$  铝，以形成阴极。在沉积过程中，沉积室内的压力保持在  $5-8 \times 10^{-7}$  托。有机材料以  $1\text{\AA}/\text{sec}$  的速度沉积，而铝以  $3-7\text{\AA}/\text{sec}$  的速度沉积。

有机 EL 器件的所得层状结构表示为“玻璃基层/ITO( $1300\text{\AA}$ )/HAT( $2000\text{\AA}$ )/Al( $500\text{\AA}$ )”。当在所得器件两端施加正向偏压时，刚好在 0V 以上的电位差下观察到电流。电压-电流关系曲线在图 10 中示出。

### 实施例 8

按照与实施例 7 相同的方式制造器件，只是形成 1600 Å 厚度的 NPB 代替 HAT。所得器件的结构表示为“玻璃基层/ITO(1300Å)/NPB(1600Å)/Al(500Å)”。当在所得器件两端施加正向偏压时，在大约 1V 的电位差下观察到电流。电压-电流关系曲线也在图 10 中示出。

### 实施例 9

按照与实施例 7 相同的方式制造器件，只是形成作为阳极的 500 Å 铝层代替 ITO 层。所得结构表示为“玻璃基层/Al(500Å)/HAT(2000Å)/Al(500Å)”。当在所得器件两端施加正向偏压时，在刚好 0V 以上的电位差下观察到电流。电压-电流关系曲线在图 11 中示出。

### 实施例 10

按照与实施例 9 相同的方式制造器件，只是形成 2000 Å 厚度的 NPB 代替 HAT。所得器件结构表示为“玻璃基层/Al(500Å)/NPB(2000Å)/Al(500Å)”。当在所得器件两端施加正向偏压时，即使在超过 20V 的电位差下也没有观察到电流。电压-电流关系曲线也在图 11 中示出。

### 实施例 11

对于具有“玻璃基层/Al(500Å)/HAT(2000Å)/Al(500Å)”的结构的在实施例 9 中制造的器件，用与实施例 9 相反的极性施加电位，其中位于玻璃基层和 HAT 层之间的铝用作阴极，以及位于 HAT 以上的铝

用作阳极。在施加正向偏压时，电流开始刚好在 0V 以上开始流动。电压-电流关系曲线还在图 12 中示出。该结果与实施例 9 的结果结合表明，HAT 层能使铝层将空穴注入到其中，无论铝层是沉积在 HAT 层之下，还是 HAT 层之上。

#### 实施例 12

对于具有“玻璃基层/Al(500Å)/NPB(2000Å) /Al(500Å)”的结构在实施例 10 中制造的器件，用与实施例 10 相反的极性施加电位，其中位于玻璃基层和 NPB 层之间的铝用作阴极，以及位于 HAT 以上的铝用作阳极。在施加正向偏压时，在 20V 以上的电位差下几乎没有发现电流。电压-电流关系曲线也在图 12 中示出。

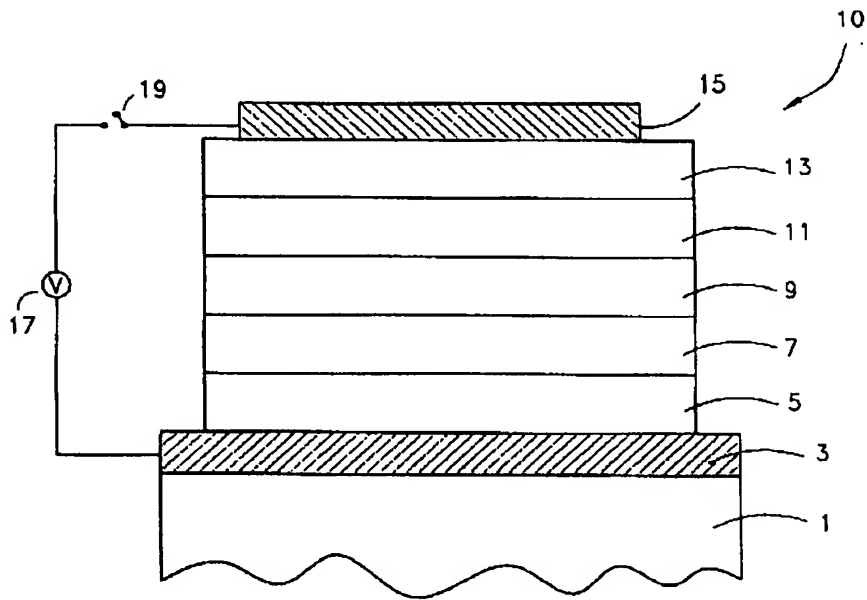


图 1

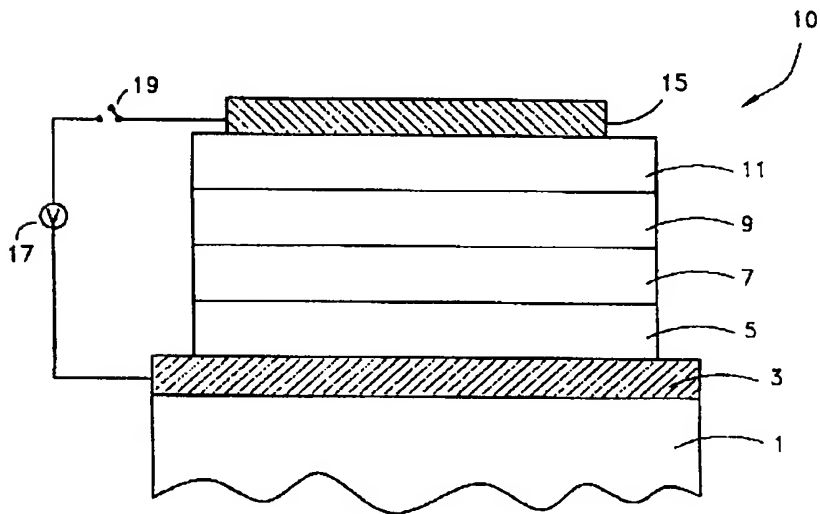


图 2



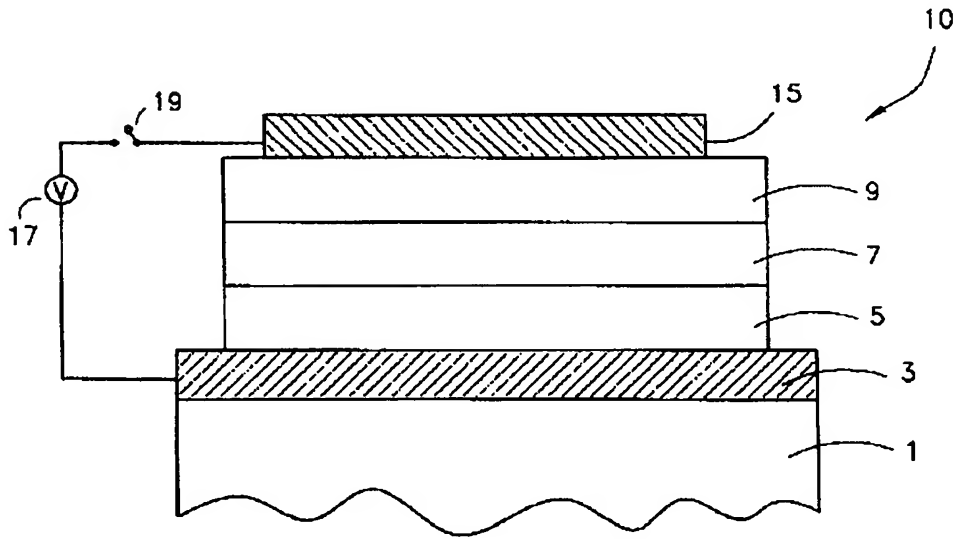


图 3

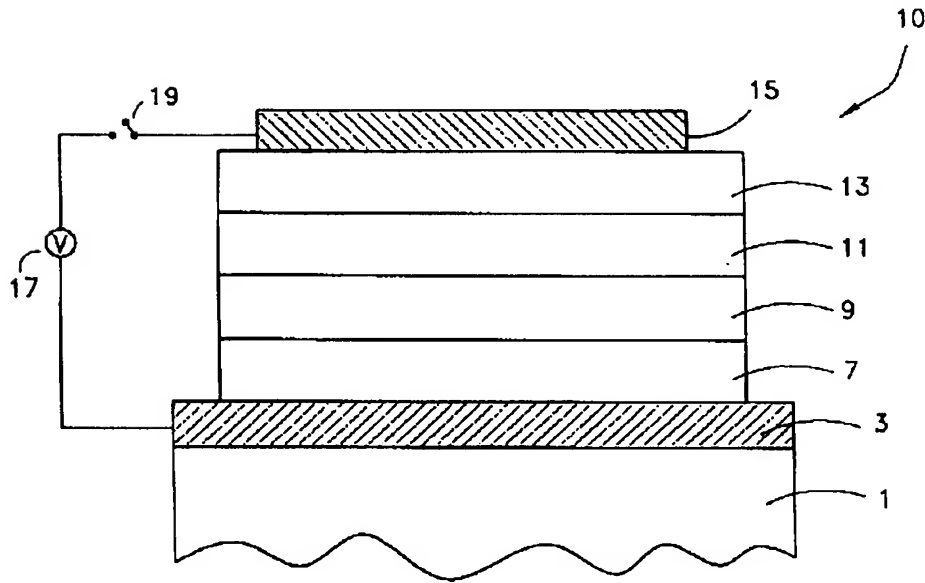


图 4

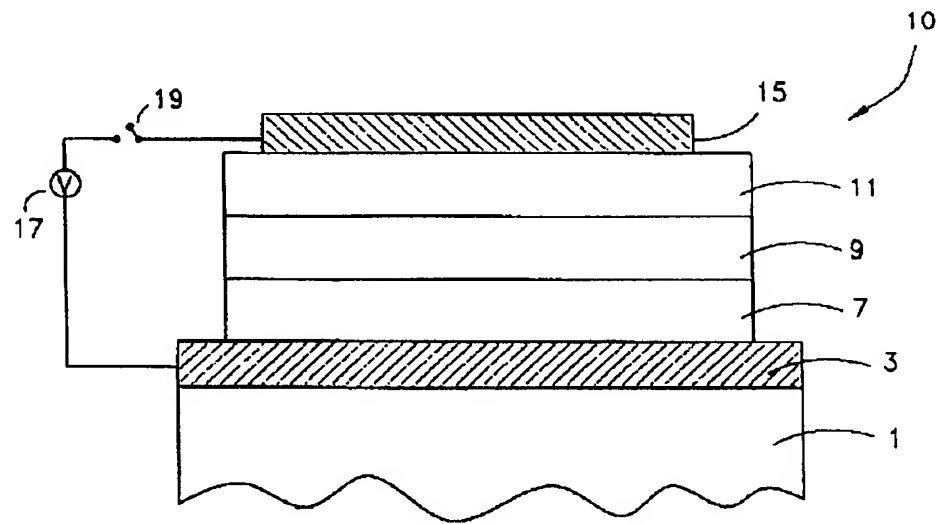


图 5

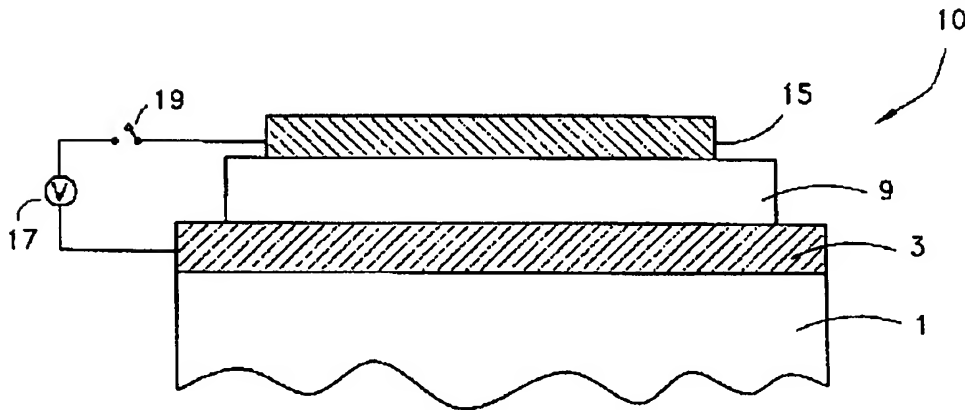


图 6

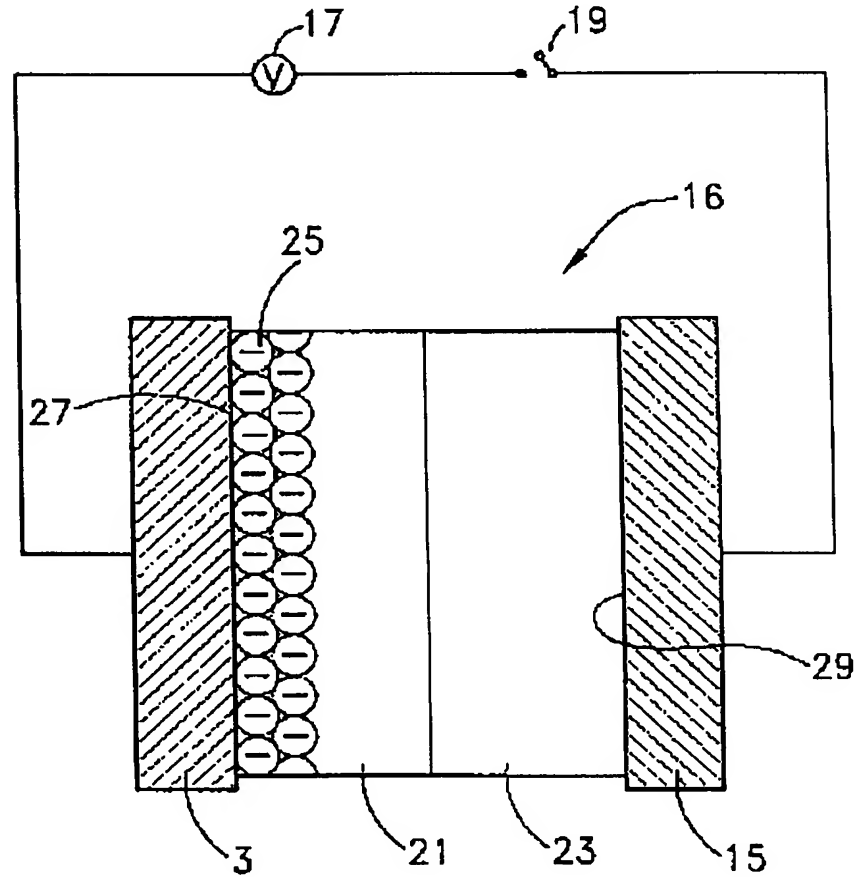


图 7

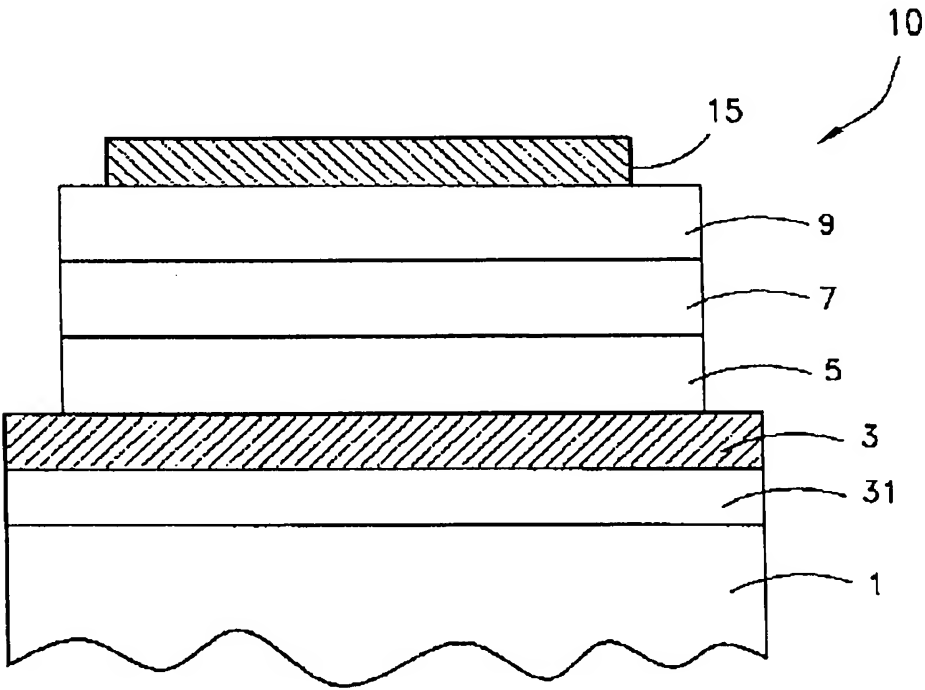


图 8

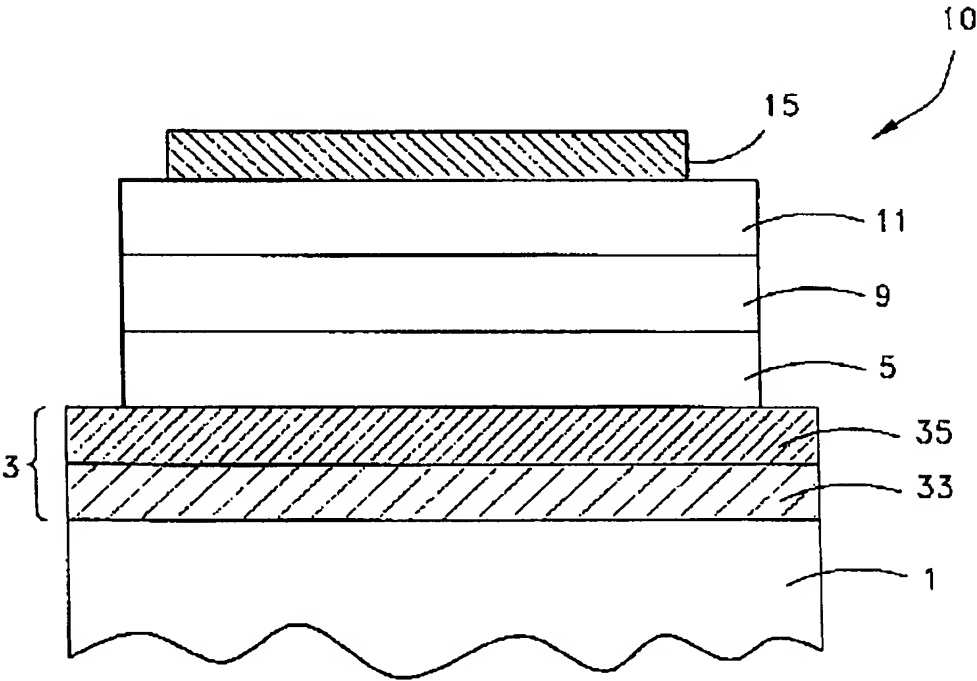


图 9

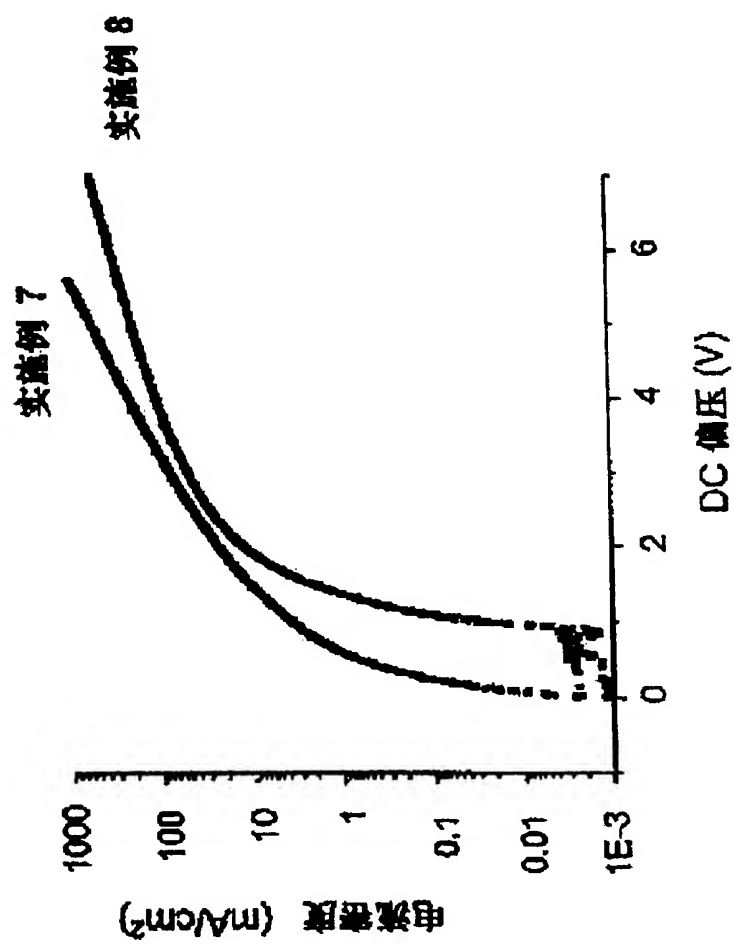


图 10

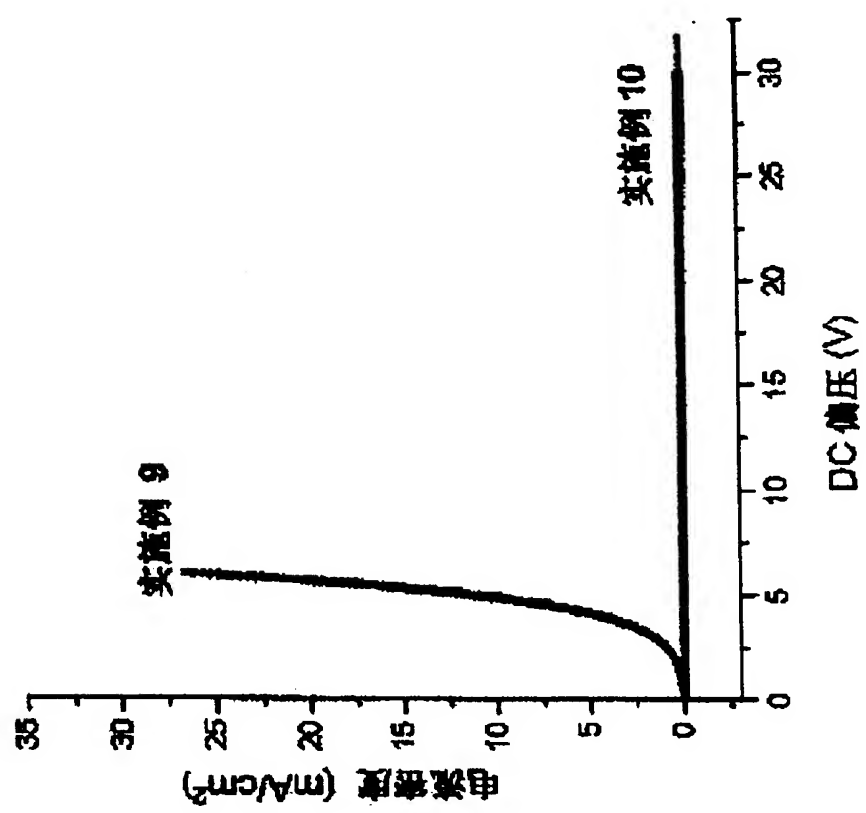


图 11

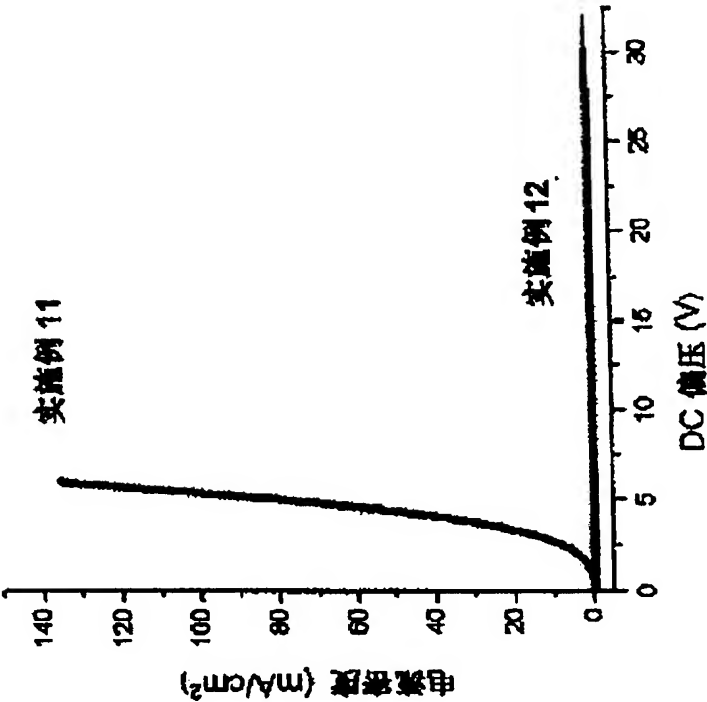


图 12